

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-089471

(43)Date of publication of application : 23.03.1992

(51)Int.Cl. C07C381/00

A01N 51/00

C07D317/68

// C07B 61/00

C07C243/38

(21)Application number : 02-202414

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.1990

(72)Inventor : SATO HITOSHI  
KOBAYASHI TADASHI  
TOTANI TETSUYA  
ASAHINA KAZUO  
YANAGI MIKIO

### (54) N'-T-BUTYL-N-HALOGENOMETHYLSULFENYL-N,N'-DIBENZOYL HYDRAZINE DERIVATIVE AND INSECTICIDAL COMPOSITION WITH THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT

(57)Abstract:

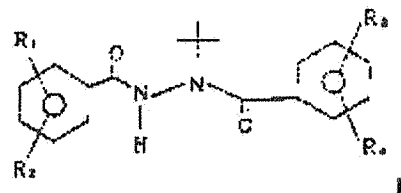
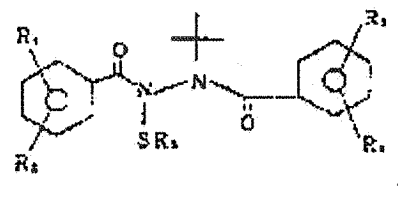
NEW MATERIAL: A compound of formula I (R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> are each H, halogen, 1-4C, alkyl, 2-5C alkenyl, 1-4C alkynyl, 1-4C alkoxy, 1-4C haloalkyl, cyano, etc.; R<sub>5</sub> is halomethyl).

EXAMPLE: N'-tert.

butyl-N-dichlorofluoromethylsulfenyl-N,N'-dibenzoyl hydrazine.

USE: An insecticide. Useful for pest control in paddy, fields, orchards, forests or environmental and hygienic circumstances. Low toxic and highly active even to drug-resistant pests.

PREPARATION: The objective compound of the formula I can be obtained by reaction in an inert solvent (e.g. hexane) in the presence of an appropriate base (e.g. triethylamine) at -20°C to the boiling point of the solvent between (A) a N'-tert. butyl-N,N'-dibenzoyl hydrazine of formula II and (B) a



halogenomethylsulfenyl halide of formula R<sub>5</sub>SX (X is halogen).

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-89471

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成4年(1992)3月23日  
 C 07 C 381/00 7188-4H  
 A 01 N 51/00 6779-4H  
 C 07 D 317/68 7822-4C  
 // C 07 B 61/00 3 0 0 8318-4H  
 C 07 C 243/38  
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

④ 発明の名称 N' -tert-ブチル-N-ハロゲノメチルスルフェニル-N,  
 N' -ジベンゾイルヒドラジン誘導体およびそれを有効成分とする  
 殺虫組成物

② 特 願 平2-202414

② 出 願 平2(1990)8月1日

⑦ 発 明 者 佐 藤 仁 埼玉県上尾市小敷谷77-1 西上尾第2団地2-38-201  
 ⑦ 発 明 者 小 林 匡 埼玉県上尾市大字平方4279-1 ソレイユ203  
 ⑦ 発 明 者 戸 谷 哲 也 埼玉県与野市上落合1090  
 ⑦ 発 明 者 朝 比 奈 和 雄 埼玉県上尾市仲町2-13-4 ファーストハイム311  
 ⑦ 発 明 者 柳 幹 夫 埼玉県桶川市川田谷4265-3  
 ⑦ 出 願 人 日本化学株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

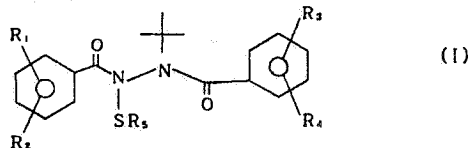
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

N' -tert-ブチル-N-ハロゲノメチルスル  
 フェニル-N, N' -ジベンゾイルヒドラジン誘導  
 体およびそれを有効成分とする殺虫組成物

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>はそれぞれ  
 独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)  
 アルキル基、(C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>) アルケニル基、  
 (C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>) アルキニル基、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) ア  
 ルコキシ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) ハロアルキル基、  
 (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) ハロアルコキシ基、シアノ基ま  
 たはニトロ基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が隣接したア  
 ルコキシ基の場合は、これらの基が結合して

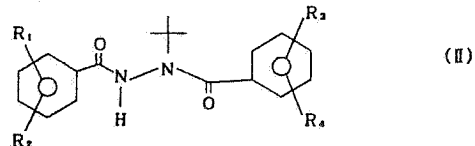
5-または6-員のジオキソラノまたはジオ  
 キサノ環を形成してもよく、R<sub>5</sub>はハロメチ  
 ル基を表す。) で表される

N' -tert-ブチル-N-ハロゲノメチルスル  
 フェニル-N, N' -ジベンゾイルヒドラジン誘導  
 体。

## (2) 特許請求の範囲第(1)項記載の一般式(1)

で表される N' -tert-ブチル-N-ハロゲノメ  
 チルスルフェニル-N, N' -ジベンゾイルヒド  
 ラジン誘導体を有効成分として含有することの特  
 徴とする殺虫組成物。

## (3) 一般式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>はそれぞれ  
 独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)  
 アルキル基、(C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>) アルケニル基、  
 (C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>) アルキニル基、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) ア

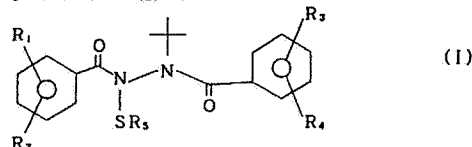
ルコキシ基、 $(C_1 \sim C_4)$  ハロアルキル基、 $(C_1 \sim C_4)$  ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、 $R_1$ と $R_2$ が隣接したアルコキシ基の場合は、これらの基が結合して5-または6-員のジオキサノまたはジオキサノ環を形成してもよい。)で表される  
N'-tert-ブチル-N, N'-ジベンジルヒドラジンと

一般式



(式中、 $R_3$ はハロメチル基を表し、 $X$ はハロゲン原子を表す。)

で表されるハロゲノメチルスルフェニルハライドを不活性溶媒中、適当な塩基の存在下反応させることからなる、一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ はそれぞれ

また、該誘導体は人または動物を寄生虫の障害から保護するために寄生虫防除剤として利用することができる。

(従来の技術)

特開昭62-167747号にはN'-置換-N, N'-ジアシルヒドラジン誘導体が、また特開昭62-263150号にはN-置換-N, N'-ジアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載されているが、該開示化合物は本発明化合物が有するハロゲノメチルスルフェニル基を持たず、またハロゲノメチルスルフェニル基の導入は上記出願から容易でもなく、示唆もされない。

(発明が解決しようとする課題)

水田、畑地、果樹園、森林、または環境衛生場面における有害生物防除場面で、より大きい殺虫活性及び有益昆虫、環境等には害を及ぼさない性質を有し、かつ低毒性な化合物が要求されている。また、最近では公知の殺虫剤たとえば有機リン剤ピレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫が増大

独立に水素原子、ハロゲン原子、

$(C_1 \sim C_4)$  アルキル基、 $(C_2 \sim C_5)$  アルケニル基、 $(C_2 \sim C_5)$  アルキニル基、 $(C_1 \sim C_4)$  アルコキシ基、 $(C_1 \sim C_4)$  ハロアルキル基、 $(C_1 \sim C_4)$  ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、 $R_1$ と $R_2$ が隣接したアルコキシ基の場合は、これらの基が結合して5-または6-員のジオキサノまたはジオキサノ環を形成してもよく、 $R_3$ はハロメチル基を表す。)で表される。

N'-tert-ブチル-N-ハロゲノメチルスルフェニル-N, N'-ジベンジルヒドラジン誘導体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

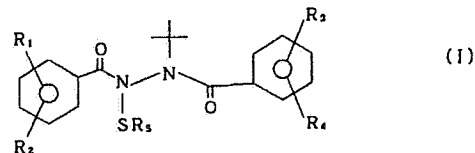
本発明は新規なN'-tert-ブチル-N-ハロゲノメチルスルフェニル-N, N'-ジベンジルヒドラジン誘導体に関するものであり、該誘導体は水田、畑地、果樹園、森林または環境衛生場面における殺虫剤として利用することができる。

し、防除が困難となっており、新しいタイプの薬剤が要求されている。

本発明は、有益昆虫、環境等には実質的に害を及ぼさず、低毒性で薬剤抵抗性害虫にも卓効を示す新しいタイプの殺虫性化合物及びそれを有効成分とする殺虫組成物を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するために鋭意研究した結果、一般式

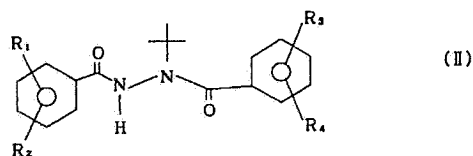


(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $(C_1 \sim C_4)$  アルキル基、 $(C_2 \sim C_5)$  アルケニル基、 $(C_2 \sim C_5)$  アルキニル基、 $(C_1 \sim C_4)$  アルコキシ基、 $(C_1 \sim C_4)$  ハロアルキル基、 $(C_1 \sim C_4)$  ハロアルコキシ基、シアノ基ま

たはニトロ基を表し、 $R_1$ と $R_2$ が隣接したアルコキシ基の場合は、これらの基が結合して5-または6-員のジオキソラノまたはジオキサノ環を形成してもよく、 $R_3$ はハロメチル基を表す。)で表される。

N'-tert-ブチル-N-ハロゲノメチルスルフェニル-N, N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体がすぐれた殺虫活性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の一般式(I)の化合物は以下の方法で製造することができる。すなわち、一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は前記と同じ意味を有する。)

で表されるN'-tert-ブチル-N, N'-ジベンゾイルヒドラジンと一般式

水酸化カリウム、アルカリ金属水素化物などの無機塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジンなどの有機塩基を使用することができ、塩基の量は好ましくは1.0~1.5モル当量を用いる。反応温度は、-20℃から溶媒の沸点までの温度範囲で行うことができるが、好ましくは-10℃~室温の範囲である。

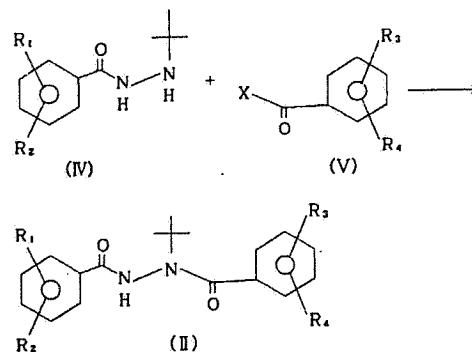
一般式(I)の化合物を製造するために用いられる一般式(II)の化合物は、ほぼ当モル量の一般式(IV)で表されるN'-tert-ブチル-N-ベンゾイルヒドラジドと一般式(V)で表されるベンゾイルハライドを前述したような不活性溶媒中、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基またはアルカリ金属水素化物の存在下反応させることにより簡単に製造される。該反応は下記式で示される。



(式中、Xはハロゲン原子を表し、 $R_3$ は前記と同じ意味を有する。)

で表されるハロゲノスルフェニルハライドを不活性溶媒中、適当な塩基の存在下で反応させることにより得られる。

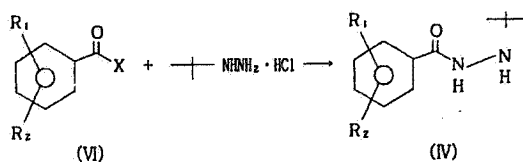
反応は一般式(II)の化合物と一般式(III)の化合物を任意の割合で使用することができるが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。溶媒としては反応物に対して不活性な溶媒を用いることができる。たとえば、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、またはこれらの混合溶媒などが挙げられる。また、これらと水との混合溶媒を用いることもできる。塩基としては、水酸化ナトリウム、



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及びXは前記と同じ意味を有する。)

一般的に式(IV)の化合物1当量当たり役2~6モル当量の塩基で反応を完結させるには十分である。

また、一般式(II)の化合物を製造するために用いられる一般式(IV)の化合物はtert-ブチルヒドラジン塩酸塩と対応する一般式(VI)で表されるベンゾイルハライドとを反応させることにより得ることができる。該反応は下記式で示される。



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $X$ は前記と同じ意味を有する。)

該反応の条件たとえば反応溶媒、塩基などは一般式(IV)の化合物と一般式(V)の化合物との反応に用いられる条件と同様である。

一般式(I)の化合物あるいは一般式(II)の化合物の製造時における反応混合物は充分な時間攪拌され通常の後処理たとえば抽出、水洗、乾燥、溶媒留去等の過程により目的物が回収される。また、必要があれば再結晶あるいはカラムクロマトグラフィーにより精製を行うことができる。

本発明の一般式(I)の化合物を使用する場合、使用目的に応じてそのまままたは効果を助長あるいは安定にするために農薬補助剤を混用して、農薬製造分野において一般に行なわれている方法

珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モノモリロナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑などがあげられる。

また乳化剤または分散剤としては通常界面活性剤が使用され、たとえば高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタインなどの陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤があげられる。

又、展着剤としてはポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどがあげられ、湿展剤としてはポリオキシエチレンニルフェニルエーテルジアルキルスルホサクシネートなどがあげられ、固着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどがあげられ、崩壊剤としてはリグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどがあげられる。

さらにこれら本発明化合物は2種以上の配合使

により、粉剤、細粒剤、粒剤、水和剤、フロアブル剤、乳剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、加熱燻蒸剤(蚊取線香、電気蚊取など)、フォッキングなどの煙霧剤、非加熱燻蒸剤、毒餌などの任意の製剤形態の組成物にして使用できる。

これらの種々の製剤は実際の使用に際しては、直接そのまま使用するか、または水で所望の濃度に希釈して使用することができる。

ここに言う農薬補助剤としては担体(希釈剤)およびその他の補助剤たとえば展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、固着剤、崩壊剤等をあげることができる。液体担体としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタノール、オクタノール、グリコールなどのアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルナフタレン、シクロヘキサノン、動植物油、脂肪酸、脂肪酸エステルなどまた灯油、軽油等の石油分留物や水などがあげられる。

個体担体としてはクレー、カオリン、タルク、

用によって、より優れた殺虫力を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、たとえばアレスリン、フタルスリン、パーメスリン、デカメスリン、フェンバレート、シクロプロトリンなどのピレスロイドおよび各種異性体、除虫菊エキス、DDVP、フェントロチオン、ダイアジノン、テメホスなどの有機リン系殺虫剤、NAC、MTMC、BPMC、ポリマーなどのカーバメート系殺虫剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤あるいは殺菌剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料、BT剤、昆虫ホルモン剤その他の農薬などと混合することによりさらに効力のすぐれた多目的組成物をつくることもでき、また相乗効果も期待できる。

さらに、たとえばピペロニルブトキサイド、サルホキサイド、サフロキサンのピレスロイド用共力剤として知られているものを加えることにより、この効力を数倍にすることもできる。

また、本発明化合物は光、熱、酸化物に安定性が高いが、必要に応じ酸化防止剤あるいは、紫外

線吸収剤、たとえばBHT、BHAのようなフェノール類、 $\alpha$ -ナフチルアミンなどのアリアルアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物類を安定剤として適宜加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

本発明組成物中における有効成分含有量は製剤形態、施用する方法その他の条件により異なり場合によっては有効成分化合物のみでよいが通常は0.2~95% (重量) 好ましくは0.5~80% (重量) の範囲である。

本発明の組成物の使用量は剤形、施用する方法、時期、その他の条件によって変るが、農園芸用剤、森林防害虫用剤及び牧野害虫用剤は通常10アール当たり有効成分量で10~300g、好ましくは15~200gが使用され、衛生防害虫用剤は通常1㎡当たり有効成分量で2~200mg、好ましくは5~100mgが使用される。たとえば粉剤は10アールあたり有効成分で15~120g、粒剤は有効成分で30~240g、また乳剤、水和剤は有効成分で40~250gの範囲である。しかし

ながら特別の場合には、これらの範囲を超えることが、または下まわることが可能であり、また時には必要でさえある。

また、寄生虫の防除のために、本発明の一般式(1)の化合物を使用する場合、体重につき、0.1~200mg/kgに相当する投与量で用いることができる。与えられた状態に対する正確な投与量は、日常的に決定することができ、種々の因子、たとえば、用いられる物質、寄生虫の種類、用いられる配合及び寄生虫にかかったヒトあるいは動物の状態に依存する。

本発明の殺虫組成物の適用できる具体的な害虫名を挙げる。

半翅目 [Hemiptera] からたとえばマツグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、ホソヘリカメムシ (*Riptortus clavatus*)、ミナミアオカメムシ (*Nezara viridula*)、ナシグンバイ (*Stephanitis nashi*)、

オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*)、鱗翅目 [Lepidoptera] からたとえばキンモンホソガ (*Phyllonorycter ringoneella*)、コナガ (*Plutella xylostella*)、ワタミガ (*Promalactis inonisea*)、コカクモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、マメシクイガ (*Leguminivora glycinivorella*)、コブノメイガ (*Gnaphalocrocis medinalis*)、ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、アワノメイガ (*Ostrinia furnacalis*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、イネツトムシ (*Parnara guttata*)、モンシロチョウ (*Pieris rapae crucivora*)、ヘリオチス (*Heliothis* spp.)、ヤガ (*Agrotis* spp.)、鞘翅目 [Coleoptera] からたとえばドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、マメコガネ (*Popillia japonica*)、イネゾウムシ (*Echinocnema so-*

qameus)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ヒメマルカツオブシムシ (*Anthrenus verbasci*)、コクヌスト (*Tenebroides mauritanicus*)、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*)、ニジュウヤホシテントウ (*Henosepilachna vigintioctopunctata*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*)、マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、レブチノタルサ・デセムリネアタ (*Leptinotarsa decemlineata*)、フェドン・コクレアリアエ (*Phaedon cochleariae*)、ジアブロチカ (*Diabrotica* spp.)、膜翅目 [Hymenoptera] として、たとえばカブラハバチ (*Athalia rosae japonensis*)、ルリチュウレンジハバチ (*Arge similis*)、双翅目 [Diptera] としてたとえばネッタイエカ (*Culex pipiens fatigans*)、ネッタイシマカ (*Aedes aegypti*)、ダイズサヤタマバエ (*Asphondylia* sp.)、タネバエ (*Hylemya platura*)、イエバエ (*Musca*

domestica vicina)、ウリミバエ (*Dacus cucurbitae*)、イネハモグリバエ (*Agromyza oryzae*)、キンバエ (*Lucilia spp.*)、隠翅目 (*Aphaniptera*)としてヒトノミ (*Pulex irritans*)、ケオブスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、総翅目 (*Thysanoptera*)としてチャノキイロアザミウマ (*Scirtothrips dorsalis*)、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、イネアザミウマ (*Baliothrips biformis*)、シラミ目 (*Anoplura*)として、たとえばコロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ケジラミ (*Phthirus pubis*)、チャクテムシ目 (*Psocoptera*)として、たとえばコチャクテ (*Trogium pulsatorium*)、ヒラタチャクテ (*Liposcelis bostrychophilus*)、直翅目 (*Orthoptera*)としてケラ (*Gryllotalpa africana*)、トノサマバッタ (*Locusta migratoria*)、コバネイナゴ (*Oxya yezoensis*)、チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、クロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa*)。

osa)。

また、本発明の殺虫組成物が適用できるヒトを苦しめる最も重要な寄生虫及びそれによる病気を次に要約するが、これらに限定されるものではない。

病 名	生 物
Bilharziosis又は Schistosomiasis	Schistosoma mansoni S. japonicum S. Haematobium (住血吸虫、吸虫)
Ancylostomiasis	Necator americanus Ancylostoma duodenale (鉤虫、線虫)
Ascariasis	Ascaris lumbricoides (回虫、線虫)
Filariasis又は elephantiasis	Wuchereria bancrofti Brugia malayi (線虫)
Onchocerciasis 又は river blindness	Onchocerca volvulus (線虫)

Loiasis

Loa loa

(眼糸状虫、線虫)

#### [実施例]

以下は実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

#### 製造例 1.

N'-tert-ブチル-N-ジクロロフルオロメチルスルフェニル-N, N'-ジベンゾイルヒドラジン (化合物 No. 1) :

N'-tert-ブチル-N, N'-ジベンゾイルヒドラジン 1.0 g (3.37ミリモル) の塩化メチレン 10 ml 溶液にトリエチルアミン 0.52 ml (3.7ミリモル) を加え、反応液を攪拌しながら 0℃まで冷却した。ジクロロフルオロメチルスルフェニルクロリド 0.37 ml (3.5ミリモル) を 10℃を越えないように適下し、0~5℃でさらに 1 時間攪拌した。反応液を水にあげ、塩化メチレンで抽出し、有機層を希塩酸、炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して得ら

れた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して N'-tert-ブチル-N-ジクロロフルオロメチルスルフェニル-N, N'-ジベンゾイルヒドラジン 1.44 g (収率 100%) を淡黄色油状物として得た。

#### 製造例 2.

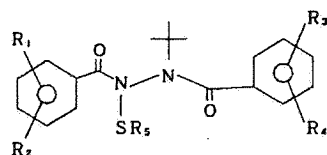
N'-tert-ブチル-N-トリクロロメチルスルフェニル-N, N'-ジベンゾイルヒドラジン (化合物 No. 2) :

ジクロロフルオロメチルスルフェニルクロリド 0.37 ml の代わりにパークロロメチルカブタン 0.40 ml (3.65ミリモル) を用いる以外は製造例 1 と同様に処理して N'-tert-ブチル-N-トリクロロメチルスルフェニル-N, N'-ジベンゾイルヒドラジン 1.20 g (収率 79.9%) を淡黄色油状物として得た。このものをさらにヘキサン中で結晶化させ、0.85 g の無色結晶を得た。m. p. 113~4℃

次に本発明に係る一般式 (I) で表される化合物の代表例を第 1 表に示す。



第1表



化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	m.p. (°C)
1	H	H	H	H	CCl <sub>2</sub> F	油状物
2	H	H	H	H	CCl <sub>3</sub>	113~4
3	H	H	2-Cl	H	CCl <sub>2</sub> F	
4	H	H	2-Br	H	CCl <sub>2</sub> F	170.5~1.5
5	H	H	2-CF <sub>3</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	169~70
6	H	H	2-NO <sub>2</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	
7	4-Cl	H	3-CF <sub>3</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	
8	4-Cl	H	2-NO <sub>2</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	60~5
9	4-Et	H	3-CH <sub>3</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	油状物
10	4-Et	H	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> F	
11	4-OCH <sub>3</sub>	H	2-Cl	H	CCl <sub>2</sub> F	
12	4-OCH <sub>3</sub>	H	2-Br	4-F	CCl <sub>2</sub> F	120~2
13	2-F	6-F	2-Cl	4-Cl	CCl <sub>2</sub> F	113~5
14	2-F	6-F	3-Cl	4-Cl	CCl <sub>2</sub> F	

## 製剤例 1. 乳 剤

化合物番号1の化合物20部にキシレンーメチルナフタレンの混合液65部を加え溶解し、次いでこれにアルキルフェノール酸化エチレン縮合物とアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムの混合物(8:2)15部を混合して乳剤とした。本剤は水で希釈し散布液として使用する。

## 製剤例 2. 水和剤

化合物番号1の化合物20部にカオリン35部、クレー30部、珪藻土7.5部を混合し、さらにラウリン酸ソーダとジナフチルメタンスルホン酸ナトリウムの混合物(1:1)7.5部を混合して微粉碎して粉剤を得た。本剤は水で希釈し散布液として使用する。

## 製剤例 3. 粉 剤

化合物番号2の化合物1部にタルクと炭酸カルシウムの混合物(1:1)97部を加え混合増砕して充分均等に分散配合した後、さらに無水珪酸2部を添加し、混合粉碎し粉剤とした。本剤はこのまま散布して使用する。

化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	m.p. (°C)
15	2-F	6-F	2-CF <sub>3</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	
16	2-F	6-F	3-Cl	5-Cl	CCl <sub>2</sub> F	
17	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	
18	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> F	127~8
19	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	2-Br	H	CCl <sub>2</sub> F	
20	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	2-Cl	4-Cl	CCl <sub>2</sub> F	
21	2-CH <sub>3</sub>	3-Cl	3-Cl	5-Cl	CCl <sub>2</sub> F	油状物
22	2-CH <sub>3</sub>	3-Cl	2-Cl	4-Cl	CCl <sub>2</sub> F	
23	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	3-CH=CH <sub>2</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	
24	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	3-C≡CH	H	CCl <sub>2</sub> F	
25	3,4-OCH <sub>2</sub> O-	-	H	H	CCl <sub>2</sub> F	143~4
26	3,4-OCH <sub>2</sub> O-	-	3-CH <sub>3</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	
27	H	H	2-OCF <sub>3</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	
28	H	H	2-CN	H	CCl <sub>2</sub> F	
29	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	2-OCF <sub>3</sub>	H	CCl <sub>2</sub> F	

次に殺虫組成物を製剤例を用いて具体的に説明する。

## 製剤例 4. 粒 剤

化合物番号2の化合物2部をベントナイト微粉末48部、タルク48部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部と混合した後、水を加え均等になるまで混練する。次に射出成型機を通して造粒し、整粒機、乾燥機を通過することにより粒径0.6~1mmの粒剤とした。本剤は直接水田面および土壌面に散粒して使用する。

## 製剤例 5. 油 剤

化合物番号1の化合物0.1部にビベロニルブトキサイド0.5部を加え白灯油に溶解し、全体を100部とし、油剤を得た。本剤はこのまま使用する。

## 製剤例 6. エアゾール

化合物番号5の化合物0.4部、ビベロニルブトキサイド20部、キシレン6部、脱臭灯油7.6部を混合溶解し、エアゾール容器に充てんし、バルブ部分を取り付けた後、バルブ部分を通じてフロン86部を加圧充てんしエアゾールを得た。

## 製剤例 7. 加熱繊維燻蒸殺虫組成物

化合物番号1の化合物0.05gを適量のクロロホルムに溶解し、2.5cm×1.5cm厚さ0.3mmの石綿の表面に均等に吸着させ熱板上加熱繊維燻蒸殺虫組成物を得た。

#### 製剤例8. 蚊取線香

化合物番号1の化合物0.5gを20mlのメタノールに溶解し、線香用担体(タブ粉: 粕粉: 木粉を3:5:1の割合で混合)を99.5gと均一に攪拌混合しメタノールを蒸発させた後、水150mlを加えて充分練り合わせたものを成型乾燥し蚊取線香を得た。

次に本発明に係る一般式(1)で表わされる化合物の生物効果を試験例により具体的に説明する。

#### 試験例1. コナガに対する効果(茎葉浸漬法)

本発明化合物の20%水和剤あるいは20%乳剤を製剤例1および2に従って製造し、供試薬剤とした。対照薬剤としてMEP50%乳剤、サイバメスリン6%乳剤を用いた。

試験方法: キャベツ本葉10枚程度に生育したキャベツの中位葉を切りとり、各供試薬

剤の有効成分が200ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に入れ、コナガ3令幼虫10頭を放虫した。容器には小穴を5~6ヶ所あけたふたをして、25℃の低温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は2連の平均値で第2表に示した。なお、このコナガは感受性系統の上尾産および有鞭リン剤、カーバメート剤、ピレスロイド剤等に抵抗性の鹿児島産を用いた。

第2表

供試化合物	死虫率(%)	
	感 受 性 (上尾産)	抵 抗 性 (鹿児島産)
1	100	100
2	100	100
3		
4	100	100

供試化合物	死虫率(%)	
	感 受 性 (上尾産)	抵 抗 性 (鹿児島産)
5	100	100
6		
8	100	100
9	100	100
10		
12		
13	100	100
14	100	100
17		
18	100	100
19		
21	100	100
25	100	100
26		
MEP	100	0
サイバメスリン	100	0

#### 試験例2. ハスモンヨトウに対する効果

本発明化合物の20%水和剤あるいは20%乳剤を製剤例1および2に従って製造し、供試薬剤とした。

試験方法: キャベツ本葉10枚程度に生育したキャベツの中位葉を切りとり、各供試薬剤の有効成分が200ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に処理薬を2枚入れ、ハスモンヨトウ3令幼虫5頭を容器中に放虫した。容器には小穴を5~6ヶ所あけたふたをして25℃の定温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は3連の平均値で第3表に示した。

第3表

供試化合物	死虫率 (%)	供試化合物	死虫率 (%)
1	100	12	
2	100	13	100
3		14	100
4	100	17	
5	100	18	100
6		19	
8	100	21	100
9	100	25	100
10		26	

## 試験例3. コブノメイガに対する効果

本発明化合物の20%水和剤あるいは20%乳剤を製剤例1及び2に従って製造し、供試薬剤とした。

試験方法：3葉期のイネ10本を各供試薬剤の有効成分が200ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、イネをウレタンで巻きガラス

## 試験例4. チャノコカクモンハマキに対する結果

本発明化合物の20%水和剤あるいは20%乳剤を製剤例1及び2に従って製造し、供試薬剤とした。

試験方法：長さ5cm前後の茶の葉7枚を供試薬剤の有効成分が200ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、プラスチック容器（内径70mm、高さ40mm）に入れ、チャノコカクモンハマキ3齢虫を5頭放虫した。容器に小穴を5～6ヶ所あけたふたをして、25℃、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は2連制で行ない、チャノコカクモンハマキは感受性系統を供試した。結果を第5表に示した。

円筒（内径44mm、高さ140mm）内に固定し、コブノメイガ3齢虫を5頭放虫したのち、ガラス円筒の上部を裏包紙でふたをした。ガラス円筒は25℃、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は2連制で行ない、コブノメイガは感受性系統を供試した。結果を第4表に示した。

第4表

供試化合物	死虫率 (%)	供試化合物	死虫率 (%)
1	100	12	
2	100	13	100
3		14	100
4	100	17	
5	100	18	100
6		19	
8	100	21	100
9	100	25	100
10		26	

第5表

供試化合物	死虫率 (%)	供試化合物	死虫率 (%)
1	100	12	
2	100	13	100
3		14	100
4	100	17	
5	100	18	100
6		19	
8	100	21	100
9	100	25	100
10		26	

## (発明の効果)

本発明は、以上実施例をあげて説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

本発明のN'-tert-ブチル-N-ハロゲンメチルスルフェニル-N, N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体は、公知の殺虫剤たとえば有機リン剤、ピレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫にも

すぐれた殺虫効力を示し、水田、畑地、果樹園、  
森林または環境衛生場面における有害生物防除場  
面で有効である。

特許出願人 日本化薬株式会社